PCT

世界知的所有権機関 国際 事務 局 特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6

B29C 55/12, C08J 5/18, G11B 5/704 // B29K 67:00, B29L 7:00 A1 (11) 国際公開番号

WO99/29488

(43) 国際公開日

1999年6月17日(17.06.99)

(21) 国際出願番号

PCT/JP98/05443

(22) 国際出願日

1998年12月2日(02.12.98)

(--, ______

(30) 優先権データ 特願平9/341231

1997年12月11日(11.12.97) JP

(81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類

国際關查報告書

(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)

帝人株式会社(TEIJIN LIMITED)[JP/JP]

〒541-0054 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号 Osaka, (JP)

(72) 発明者;および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ)

古関雅文(KOSEKI, Masafumi)[JP/JP]

渡辺秀明(WATANABE, Hideaki)[JP/JP]

〒229-1105 神奈川県相模原市小山3丁目37番19号

帝人株式会社 相模原研究センター内 Kanagawa, (JP)

(74) 代理人

弁理士 前田純博(MAEDA, Sumihiro)

〒100-0011 東京都千代田区内幸町2丁目1番1号

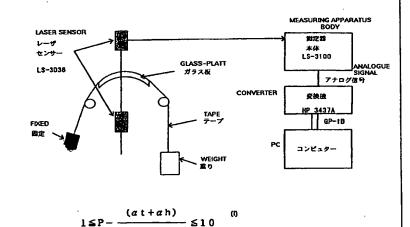
帝人株式会社 知的財産部内 Tokyo, (JP)

(54)Title: BIAXIALLY ORIENTED POLYESTER FILM FOR MAGNETIC RECORDING MEDIA

(54)発明の名称 磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルム

(57) Abstract

A biaxially oriented polyester film of less than 7 µm in thickness, characterized in that a lateral thermal expansion coefficient at (x 106 /°C) of the film, a lateral humidity expansion coefficient αh (x 10-6/%RH) thereof, and a shrinkage pe rcentage P (ppm/g) thereof with respect to a load (g) when the load is imparted to the film in the longitudinal direction thereof are within ranges satisfying the expression (1), the film having a small thickness, and a high dimensional stability, rarely encountering widthwise (lateral) dimensional variation when a load is imparted to the film, especially in the lengthwise (longitudinal) direction thereof, having a low error rate during magnetic recording and reproduction operations and rarely encountering the occurrence of an error ascribable to the chafing of the film against a track, the film being useful as a magnetic



recording medium of excellent output characteristics, especially, as a digital data storage tape.

(57)要約

本発明は厚みが 7μ m未満の二軸配向ポリエステルフィルムであって、該フィルムの横方向の熱膨張係数 α t $(\times 10^{-6}/\mathbb{C})$ と横方向の湿度膨張係数 α h $(\times 10^{-6}/\%$ R H) 及びフィルム縦方向に荷重 (g) をかけたときの該荷重に対する横方向の収縮率 P (ppm/g) が下記式

$$1 \le P - \frac{(\alpha t + \alpha h)}{10} \le 10$$

を満足する範囲にあることを特徴とする磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルムであり、フィルムが薄く、寸法安定性に優れ、特にフィルム長手方向(縦方向)に負荷が掛かったときの幅方向(横方向)の寸法変化が少なく、磁気記録・再生時のエラーレートの少ない、トラックずれによるエラーレート発生がなく、かつ出力特性に優れた磁気記録媒体、特にデジタルデータストレージテープとして有用である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

1

明 細 書

磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルム

5

10

25

技術分野

本発明は磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルムに関する。さらに詳しくはフィルムが薄く、寸法安定性に優れ、特にフィルム長手方向(縦方向)に負荷が掛かったときの幅方向(横方向)の寸法変化が少なく、磁気記録・再生時のエラーレートの少ない磁気記録媒体、特にデジタルデータストレージテープのベースフィルムとして有用な二軸配向ポリエステルフィルムに関する。

技術背景

ポリエステルフィルムは優れた熱、機械特性から、磁気記録媒体用、電気絶縁材用、包装材料用など広い分野で用いられている。

- 15 近年、磁気記録媒体については、従来のアナログ記録方式のものに比して高画質、 高音質の記録・再生が可能なデジタル記録方式の記録媒体の開発が進められている。 このデジタル記録方式の媒体では、高画質、高音質化とともに、高容量化、高密度 化、記録時間の長時間化、カセットサイズのコンパクト化が進められ、それに伴っ てベースフィルムへの特性要求も厳しいものとなっている。
- 20 記録時間の長時間化、カセットサイズのコンパクト化としては、磁気テープ厚み の薄膜化、ひいてはベースフィルムの薄膜化が必要になる。しかし、磁気テープの 厚みが薄くなると、テープの剛性が低下し、記録・再生時に磁気ヘッドとの接触状 態が悪化し、高画質、高音質の特性を得るのが難しくなる。

また、高容量化、高密度化として、特にQIC(Quarter Inch Cartridge)、DLT(Didital Liner Tape) 等リニアトラック方式を採用するデータストレージの用途では、トラックピッチを非常に狭くしており、テープ幅方向での寸法変化によって、トラックずれを引き起こし、エラーとなってしまうという問題をかかえている。

これらの寸法変化は、磁気テープ使用下での温度、湿度変化によるものと、最近

のドライブの小型化によって生じているテープの走行テンションの変動によって 生じるテープ幅変動から生じていると推定されるが、個々のファクターがどの程度 影響するか、今だに解明されておらず、磁気テープの高容量化、高密度化時の問題 となっている。

5 発明の開示

本発明の目的は、上記の問題を解決し、フィルムが薄く、寸法安定性に優れ、特にフィルム長手方向(縦方向)に負荷が掛かったときの幅方向(横方向)の寸法変化が少なく、磁気記録・再生時のエラーレートの少ない磁気記録媒体のベースとして有用な二軸配向ポリエステルフィルムを提供することにある。

10 本発明の他の目的は、リニアトラック方式のデジタルデータストレージ用途において、トラックずれによるエラーレートが発生しにくく、出力特性を向上した磁気 記録媒体のベースに有用な二軸配向ポリエステルフィルムを提供することにある。

本発明の目的は、本発明によれば、厚みが 7μ m未満の二軸配向ポリエステルフィルムであって、該フィルムの横方向の熱膨張係数 α t (\times 10 $^{-6}/\mathbb{C}$) と横方向の湿度膨張係数 α h (\times 10 $^{-6}/\%$ RH) 及びフィルム縦方向に荷重(g)をかけたときの該荷重に対する横方向の収縮率 P (p p m/g) が下記式

$$1 \le P - \frac{(\alpha t + \alpha h)}{10} \le 10$$

を満足する範囲にあることを特徴とする磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフ 20 ィルムによって達成される。

図面の簡単な説明

図1はフィルム横方向の収縮率を測定する装置の説明図である。

発明の詳細な説明

本発明におけるポリエステルとしては、芳香族ポリエステル例えば、ポリエチレ 25 ンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンー 2,6-ナフタレート、ポリエチレンーα、βービス(2-クロルフェノキシ)エタン-4,4'-シカルボキシレート等が挙げられる。これらポリ

エステルの中でも、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート、ポリエチレン $-\alpha$ 、 β -ビス(2-クロルフェノキシ)エタン-4, 4 -ジカルボキシレートが好ましく、さらにポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン<math>-2, 6-ナフタレートが好ましく、特にポリエチレン-2, 6-ナフタレートが好ましい。

これらポリエステルはホモポリマーが好ましいが、コポリマーであってもよい。 コポリマーとしては、共重合成分が全酸成分当り、20モル%以下、更には10モル%以下であるコポリマーが好ましい。例えば、ポリエチレン-2,6-ナフタレート系のコポリマーでは、2,6-ナフタレンジカルボン酸成分が80モル%以上、

10 更には90モル%以上、共重合酸成分(たとえば、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸等)が20モル%以下、更には10モル%以下の酸成分とエチレングリコール成分からなるコポリマーや、2,6ーナフタレンジカルボン酸成分とエチレングリコール成分が80モル%以上、更には90モル%以上、共重合グリコール成分(たとえば、ジエチレングリコール、テトラメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール等)が20モル%以下、更には10モル%以下のグリコール成分からなるコポリマーであることが好ましい。

また、本発明におけるポリエステルは、先に挙げたポリマの中の2種以上のポリエステルの混合体であってもかまわない。また本発明の効果を阻害しない範囲であれば、各種添加剤を含有していてもかまわない。

20 このようなポリエステルは通常、公知の溶融重合法によって、場合によっては該溶融重合法と固相重合法によって製造することができる。このポリエステルの固有 粘度(オルソクロロフェノールを溶媒として用い、25℃で測定した値)は0.4 5~0.90d1/gの範囲にあることが好ましい。

本発明における二軸配向ポリエステルフィルムは、フィルムの横方向の熱膨張係 数 α t $(\times 10^{-6}/\mathbb{C})$ と横方向の湿度膨張係数 α h $(\times 10^{-6}/\%$ R H) 及び フィルム縦方向に荷重(g)をかけたときの該荷重に対する横方向の収縮率 P (p p m / g) が下記式(1)

PCT/JP98/05443

$$1 \le P - \frac{(a + a h)}{10} \le 10 \qquad \dots (1)$$

を満足する範囲にある必要があり、好ましくは下記式 (2)

$$1 \le P - \frac{(\alpha t - \alpha h)}{10} \le 5 \qquad \dots (2)$$

5

10

15

20

25

を満足する範囲にある。

上記 $(P-(\alpha t + \alpha h)/10)$ の値が 10 を超えると、磁気テープとしたときの幅方向の寸法変化が大きくなり、トラックずれを生じさせるので好ましくない。一方上記 $(P-(\alpha t + \alpha h)/10)$ の値が 1 未満については、本発明で使用するポリエステルでは達成できない領域である。

本発明における横方向の熱膨張係数 α t $(\times 10^{-6}/\mathbb{C})$ は $-5\sim +25$ $(\times 10^{-6}/\mathbb{C})$ 、さらには $-5\sim +20$ $(\times 10^{-6}/\mathbb{C})$ 、特に $-4\sim +17$ $(\times 10^{-6}/\mathbb{C})$ であることが好ましく、また横方向の湿度膨張係数 α h $(\times 10^{-6}/\mathbb{C})$ であることが好ましく、また横方向の湿度膨張係数 α h $(\times 10^{-6}/\mathbb{C})$ RH)は5 ~ 20 $(\times 10^{-6}/\mathbb{C})$ RH)、さらには7 ~ 15 $(\times 10^{-6}/\mathbb{C})$ RH)、特に8 ~ 15 $(\times 10^{-6}/\mathbb{C})$ であることが好ましい。また、前記収縮率Pは3 ~ 10 (ppm/g) 、さらには5 ~ 10 (ppm/g) 、特に5.5 ~ 9 (ppm/g) であることが好ましい。

本発明における二軸配向ポリエステルフィルムは厚みが $7 \mu m$ 未満である必要がある。フィルムの厚みが $7 \mu m$ 以上になると、テープの長時間化及びカセットサイズのコンパクト化ができなくなるので好ましくない。フィルム厚みの下限は $3 \mu m$ が好ましい。

本発明における二軸配向ポリエステルフイルムは、縦方向と横方向のヤング率の和が $1200 \, \mathrm{kg/mm^2}$ 以上、さらには $1300 \, \mathrm{kg/mm^2}$ 以上であるのが好ましい。そして、フィルム縦方向のヤング率 $\mathrm{E_M}$ と横方向のヤング率 $\mathrm{E_T}$ の比($\mathrm{E_M}$

 $/E_T$)が2.0~0.9の場合、本発明の効果がより一層顕著となるので好ましい。該縦方向のヤング率は650~1100kg/mm²、さらには650~950kg/mm²、特に700~900kg/mm²であることが好ましい。横方向のヤング率は400~800kg/mm²、さらには550~800kg/mm²、特に600~750kg/mm²であることが好ましい。かかるヤング率の観点から、ポリエステルとしてポリエチレン一2、6一ナフタレートを用いると、本発明の効果がより一層顕著となるので好ましい。

本発明における二軸配向ポリエステルフィルムは、65℃無荷重下で9日間熱処理したときの縦方向の熱収縮率が0.01%以下であることが好ましい。さらに好ましくは0.008%以下である。この熱収縮率が大きすぎると、テープにした後、熱的非可逆変化が生じ、VTR等で記録と再生の温度が異なるとき画面にスキュー歪を生じる。またデータストレージ用テープでは、トラックずれが発生し、エラーレートの原因になるので好ましくない。

10

20

25

この熱収縮率を下げる手段としては、延伸後の熱処理温度(=熱固定温度)を上 15 げることで達成でき、この手法は本発明のフイルムを得るためには好ましい。但し、 手法としてはこの方法に限定されるものではない。

本発明における二軸配向ポリエステルフィルムは、磁性層を塗布する面の表面粗さWRaが2.0~6.0 nm、更には3.0~5.0 nmであることが好ましい。この表面粗さが6.0 nmを超えると、テープとしたとき磁性層面が粗化し、出力特性が低下するので好ましくない。一方、この表面粗さが2.0 nm未満の場合、フィルム―フィルム間の滑り性が低下し、フィルムの巻き取り性が悪化するので好ましくない。

前記表面粗さWRaは、例えばフィルム中に不活性微粒子例えば周期律表第IIA、 第IIB、第IVA、第IVBの元素を含有する無機微粒子(例えば、カオリン、アルミナ、酸化チタン、炭酸カルシウム、二酸化ケイ素など)、シリコーン樹脂、架橋ポリスチレン等の如き耐熱性の高い高分子よりなる微粒子などを含有させることで、あるいは微細凹凸を形成する表面処理例えば易滑塗剤のコーティング処理によって調整することができる。 不活性微粒子を含有させる場合、微粒子の平均粒径は0.05~0.8μm、更には0.2~0.6μm、特に0.2~0.5μm、就中0.3~0.5μmであることが好ましく、そしてこの量は0.05~0.5重量% (対ポリマー)、更には0.1~0.3重量% (対ポリマー)、特に0.1~0.2重量% (対ポリマー)であることのが好ましい。また、前記微粒子が大小2種の粒子からなる場合、平均粒径が0.05~0.3μm、更には0.1~0.3μm、特に0.1~0.2μmの微粒子を小粒子として0.05~0.4重量% (対ポリマー)、更には0.1~0.3重量% (対ポリマー)、時に0.1~0.2重量% (対ポリマー)用い、かつ平均粒径が0.3~1.0μm、更には0.3~0.8μm、特に0.4~0.0μmの微粒子を大粒子として0.005~0.4重量% (対ポリマー)、更には0.01~0.3重量% (対ポリマー)、使には0.01~0.3重量% (対ポリマー)、更には0.01~0.3重量% (対ポリマー)、更には0.01~0.03重量% (対ポリマー)、特に0.01~0.03重量% (対ポリマー)用いることが好ましい。そして大粒子と小粒子の平均粒径の差は0.2μm以上、更には0.3μm以上、特に0.4μm以上であることが好ましい。この平均粒径の差は、巻き取り性と電磁変換特性の両方を満足させるのに有利である。

15 前記不活性微粒子をポリエステルに含有させる方法としては、例えばグリコール 成分であるエチレングリコールに微粒子をスラリーの形で均一分散させ、得られる エチレングリコールスラリーを反応原料の一部として用いるのが好ましい。また、 粒子の水スラリーを直接所定のポリエステルと混合し、ベント式2軸混練押出機を 用いて混練する方法も用いることが出来る。

20 粒子の含有量を調節する方法としては、上記の方法で高濃度のマスターポリマー を作っておき、これを製膜時に粒子を実質的に含有しないポリマーで希釈して粒子 含有量を調節する方法が有効である。

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、公知の方法に準じて製造することが できるが、次の方法で製造するのが好ましい。

25 ポリエステルを溶融押出し、好ましくは融点 $(Tm: \mathbb{C})$ ないし $(Tm+70) \mathbb{C}$ の温度で溶融押出し、急冷固化して未延伸フィルムとし、さらに該未延伸フィルムを一軸方向 (縦方向または横方向) に $(Tg-10) \sim (Tg+70) \mathbb{C}$ の温度 (U し、U に U

5

10

15

20

伸方向と直角方向(一段目が縦方向の場合には二段目は横方向となる)に $Tg\sim(Tg+70)$ C00温度で所定の倍率に延伸し、更に熱固定処理する方法を用いて製造することができる。その際、溶融押出しでは、ポリマー流路に高精度フィルター、スタティックミキサー、ギャポンプを設置し、特に高精度フィルターとしては95%濾過が 10μ m、さらに 5μ m、特に 3μ mであるフィルターを用いるのが好ましい。また、延伸倍率、延伸温度、熱固定処理条件等は上記フィルムの特性から選択、決定されるが、該延伸倍率としては縦方向倍率を $4\sim6$ 倍、さらには $4.5\sim5.5$ 倍の範囲から、横方向倍率を $3\sim6$ 倍、さらには $3.5\sim5.5$ 6の範囲から選択するのが好ましく、そして延伸温度としては縦方向延伸温度を $(Tg-10)\sim(Tg+70)$ C00温度範囲から選択するのが好ましい。また、熱固定温度としては $190\sim250$ C00範囲から、また処理時間としては $1\sim60$ 0秒の範囲から選択するのが好ましい。そして面積延伸倍率を $1\sim6$ 0~26 $1\sim6$ 0000 $1\sim6$ 000 $1\sim6$ 0000

かかる逐次二軸延伸法のほかに、同時二軸延伸法を用いることもできる。また逐次二軸延伸法において縦方向、横方向の延伸回数は一回に限られるものではなく、縦一横延伸を数回の延伸処理により行うことができ、その回数に限定されるものではない。例えば更に機械特性を上げたい場合には、熱固定処理前の上記二軸延伸フィルムについて、(Tg+20)~(Tg+70) \mathbb{C} 0の温度で熱処理し、更にこの熱処理温度より $10\sim40$ 高い温度で縦方向または横方向に延伸し、続いて更にこの延伸温度より $20\sim50$ \mathbb{C} 高い温度で横方向または縦方向に延伸し、縦方向の場合総合延伸倍率を $4\sim6$ 倍、横方向の場合総合延伸倍率を $3\sim6$ 6倍にとすることが好ましい。

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、高密度磁気記録媒体のベースフィルムとして、特にデジタル記録方式のビデオテープや、データストレージ用コンピューターテープのベースフィルムとして有用である。さらには、リニアトラック記録方式のコンピュータ用磁気テープや、データストレージ用テープ (QIC、DLT, LTO 等) のベースフィルムとして有用である。

実施例

以下、実施例にもとづいて本発明をさらに説明する。尚、本発明における種々の物性値及び特性は、以下のようにして測定されたものであり、かつ定義される。また、例中の「部」は「重量部」を意味する。

(1) ヤング率

5 フイルムを試料巾10mm、長さ15cmに切り、チャック間100mmにして 引張速度10mm/分、チャート速度500mm/分にインストロンタイプの万能 引張試験装置にて引張り、得られる荷重一伸び曲線の立上り部の接線よりヤング率 を計算する。

(2) フィルム表面粗さ (WRa)

10 WYK0 社製非接触三次元粗さ計 (TOPO-3 D) を用いて測定倍率 4 O 倍、測定面積 2 4 2 μ m × 2 3 9 μ m (0. 0 5 8 m m 2) の条件にて測定を行ない、同粗さ計 に内蔵ソフトによる表面解析より、WR a は以下の式により計算され、アウトプットされる値を用いる。

WR
$$a = \sum_{k=1}^{M} \sum_{j=1}^{N} | Z_{jk} - \overline{Z} | / (M \cdot N)$$

15

Z j k は測定方向(2 4 2 μ m)、それと直行する方向(2 3 9 μ m)をそれぞれM分割、N分割したときの各方向の j 番目、k 番目の位置における 2 次元粗さチャート上の高さである。

20 (3) 不活性粒子の平均粒径

島津製作所製CP-50型セントリフュグル パーティクル サイズ アナライザー (Centrifugal Particle Size Analyzer) を用いて測定する。得られる遠心沈降曲線をもとに算出する各粒径の粒径とその存在量との累積曲線から、50マスパーセント (mass percent) に相当する粒径を読み取り、この値を上記平均

粒径とする。

(4) 温度膨張係数 (αt)

フィルムサンプルをフィルム横方向に長さ $1.5\,\mathrm{mm}$ 、幅 $5\,\mathrm{mm}$ に切り出し、真空理工製 TMA3000にセットし、窒素雰囲気下、 $60\,\mathrm{C}$ で $30\,\mathrm{分前処理}$ し、その後室温まで降温させる。その後 $25\,\mathrm{C}$ から $70\,\mathrm{C}$ まで $2\,\mathrm{C}$ /分で昇温し、各温度でのサンプル長を測定し、次式より温度膨張係数 (α t) を算出する。

 $\alpha t = \{ (L2 - L1) \times 106 / (L1 \times \Delta T) \}$

ここで、L1 : 45℃時のサンプル長 (mm)

L2 :55℃時のサンプル長 (mm)

 $\Delta T : 10 \ (= 55 - 45^{\circ}C)$

である。

10

25

(5) 湿度膨張係数 (α h)

フィルムサンプルをフィルム横方向に長さ15mm、幅5mmに切り出し、真空 理工製TMA3000にセットし、窒素雰囲気下から、湿度20%RH、及び湿度 80%RH一定に保ち、その時のサンプルの長さを測定し、次式にて湿度膨張係数 を算出する。

 $\alpha h = \{ (L2 - L1) \times 106 / (L1 \times \Delta H) \}$

ここで、L1 : 湿度20%RH時のサンプル長 (mm)

L2 : 湿度80%RH時のサンプル長 (mm)

 $\Delta H: 60 (= 80 - 20\%RH)$

である。

(6) フィルムの縦方向に荷重をかけたときの横方向の収縮率P

温度22℃、湿度60%の雰囲気下において、1/2インチにスリットしたフィルムを図1に示す通りにセットする(この時、1/2インチにスリットしたフィルムの長手方向=フィルム縦方向)。1/2インチにスリットしたサンプルは、検出器にて外径が測定できるようにするため、あらかじめ表面にスパッタによって金を蒸着しておく。この状態でフィルムの片側(もう一方は固定)に20g、80g、160g、240gの重りをつけ、そのときのフィルムの幅をキーエンス製レーザ

一外径測定器(本体:3100型、センサー:3060型)にて測定し、各荷重における収縮率(ppm)を次式により求める。

収縮率 (ppm) = (W0 -W1) × 10⁶ /W0

ここで、W0 :荷重0gのときのフィルム幅方向の長さ(mm)

W1 :各荷重をかけた場合のフィルムの幅方向の長さ (mm)

上式によって得られた各荷重 (g) における収縮率データ (ppm) から、荷重に対する収縮率 (ppm/g) を算出する。尚、測定はn=10行い。その平均値で表示する。

10 (7) 熱収縮率

である。

65℃に設定されたオーブンの中にあらかじめ正確な長さを測定した長さ約30cm、巾1cmのフイルムを無荷重で入れ、9日間熱処理し、その後オーブンよりサンプルを取り出し、室温に戻してからその寸法の変化を読み取る。熱処理前の長さ(L_0)と熱処理による寸法変化量(ΔL)より、次式で熱収縮率を求める。

15

5

熱収縮率=
$$\frac{\Delta L}{L_0}$$
 × 1 0 0

(8) エラーレート

20 メディアロジック社製ML4500B、QIC用システムを用いて、下記条件に てエラーレートを測定する。

Current = 15.42 mA

Frequency: 0.25MHz

Location = 0

25 Threshold : 40.0

Bad/Good/Max : 1 : 1 : 1

Tracks : 28

尚、エラーレート数は、測定したトラック数 (=28) の平均値で表わす。

(9) 電磁変換特性

メディアロジック社製 ML4500B、QIC用システムを用いて測定する。 実施例1

平均粒径0.6μmの架橋シリコーン樹脂粒子を0.01重量%、平均粒径0.

5 1 μ mのアルミナ粒子を0.3 重量%含有した、固有粘度(オルソクロロフェノール、25℃)0.56 d l / gのポリエチレンテレフタレートを170℃で3時間乾燥した後、300℃で溶融押出し、25℃に保持したキャスティングドラム上で急冷固化せしめて、未延伸フイルムを得た。

このようにして得られた未延伸フイルムを75℃にて予熱し、更に低速、高速の10 ロール間で14mm上方より830℃の表面温度の1Rヒーターにて加熱して2. 25倍に延伸し、急冷し、続いてステンターに供給し、110℃にて横方向に3. 6倍延伸した。さらに引き続いて110℃にて予熱し、低速、高速のロール間で2. 5倍に縦方向に延伸し、更にステンターに供給し、240℃で2秒間熱固定し、厚み6. 0 μ mの二軸配向フィルムを得た。

15 一方、下記に示す組成物をボールミルに入れ、16時間混練、分散した後、イソシアネート化合物(バイエル社製のデスモジュールL)5重量部を加え、1時間高速剪断分散して磁性塗料とした。

磁性塗料の組成:

	針状 Fe 粒子	100部
20	塩化ビニル―酢酸ビニル共重合体	15部
	(積水化学製エスレック 7 A)	
	熱可塑性ポリウレタン樹脂	5 部
	酸化クロム	5 部
	カーボンブラック	5 部
25	レシチン	2部
	脂肪酸エステル	1 部
	トルエン	50部
	メチルエチルケトン	50部

シクロヘキサノン

50部

この磁性塗料を上述のポリエチレンテレフタレートフイルムの片面に塗布厚さ 2μ mとなるように塗布し、次いで 2500 ガウスの直流磁場中で配向処理を行ない、100 で加熱乾燥後、スーパーカレンダー処理(線圧 200 k g/c m、温度 80 で)を行ない、巻き取った。この巻き取ったロールを 55 でのオーブン中に 3 日間放置した。

さらに下記組成のバックコート層塗料を厚さ 1μ mに塗布し、乾燥させ、さらに 6.35 mm (= 1' / 4) に裁断し、磁気テープを得た。

バックコート層塗料の組成:

10 カーボンブラック

100部

熱可塑性ポリウレタン樹脂

60部

イソシアネート化合物

18部

(日本ポリウレタン工業社製コロネートL)

シリコーンオイル

0.5部

15 メチルエチルケトン

250部

トルエン

50部

得られたフイルム及びテープの特性を表1に示す。この表から明らかなように、 エラーレートが少なく、出力特性も良好であった。

実施例2

20 実施例1の不活性粒子の代わりに平均粒径 $0.1\mu m$ のシリカ粒子のみを含有させ、他は実施例1と同様にして未延伸フイルムを得た。この様にして得られた未延伸フイルムを実施例1のステンター内の横方向を3.35倍として他は同様の方法で厚み $6.0\mu m$ の二軸配向フィルム及びテープを得た。この結果を表1に示す。実施例1と同様に良好な結果が得られた。

25 実施例3

平均粒径 0. 5 μ mの炭酸カルシウム粒子を 0. 0 1 5 重量%、平均粒径 0. 1 μ mのシリカ粒子を 0. 2 重量%含有した、固有粘度 0. 6 3 d l / g のポリエチレンー 2, 6 ーナフタレートを 180℃で 5 時間乾燥した後、300℃で溶融押出

しし、60 に保持したキャスティングドラム上で急冷固化せしめて、未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを速度差を持った 20 のロール間で 120 での温度で 5.5 倍延伸し、更にテンターによって横方向に 4.1 倍延伸し、その後 22 0 で 10 秒間熱処理をした。

5 このようにして厚さ 6 μ mの二軸配向フィルムを得た。または実施例 1 と同様に してテープを得た。この結果を表 1 に示す。

実施例1と同様に良好な結果が得られた。

実施例4

実施例3において、縦延伸倍率を5.0倍、横延伸倍率を4.5倍にして(その10 他条件は実施例3と同一)、フィルム及びテープを得た。その結果を表1に示す。 実施例1と同様に良好な結果が得られた。

比較例1

実施例1と同様の方法で未延伸フィルムを得、このようにして得られた未延伸フィルムを75℃にて予熱し、更に低速、高速のロール間で14mm上方により830℃の表面温度のIRヒーターにて加熱し、3.2倍に延伸し、急冷した後続いてステンターに供給し、120℃にて横方向に4.2倍に延伸し、その後200℃にて10秒間熱固定し、厚み6μmのフィルムを得た。またテープは実施例1と同様にして得た。

 $P-(\alpha t + \alpha h) / 10$ の値が 10を超えたため、トラックづれを生じ、エラ 20 ーレートが悪い結果となった。

比較例2

実施例3において不活性粒子の代わりに平均粒径 0.5μ mの炭酸アルミニウム粒子0.1 重量%、平均粒径 0.1μ mのシリカ粒子0.2 重量%含有させ、他は同様の方法で未延伸フィルムを得た。

25 この未延伸フィルムを縦延伸倍率3.5倍、横延伸倍率5.7倍にして(その他の実施例3と同一)、フィルム及びテープを得た。その結果を表1に示す。

 $P-(\alpha t + \alpha h) / 10$ の値が 10を超えたため、トラックづれが発生し、エラーレートが悪くなり、また表面積が高すぎるため、出力特性も不良だった。

表 1

	単位	実施例1	実施例2	実施到3	実施例4	比較別1	比較例2
ポリマー種類	-	PET	PET	PEN	PEN	PET	PEN
ヤング率 縦方向(MD)	kg/mm²	800	800	900	. 700	450	500
横方向(T D)	kg/mm²	480	400	580	730	730	950
フィルム厚み	μm	6	6	6	6	Ĝ	5 .
at (TD)	×10⁴/℃	20.0	2.0.0	15.0	0.5	0.4	-0.t
ah (TD)	×106/%RH	11.0	11.3	1 3.0	8.0	7.5	6.0
級方向に荷重をか けたときの横方向 の収縮率: P	ppm/g	7.0	7.2	6.0	8.5	1 3.0	1 2.0
$P - \frac{(\alpha t + \alpha h)}{10}$	_	3.9	4.1	3.2	7.7	1 2.2	11.4
表面粗さ (WRa)	nm	5.5	2.5	4.5	4.5	5.7	13.0
エラーレート	ケノトラック	3	4	3	3	30	25
電磁変換特性	d B	± 0 (基準)	+1	+0.5	+0.7	±0	-2.5

実施例5

- 5 平均粒径0.1μmの単分散シリカ粒子を0.2重量%、平均粒径0.6μmの 炭酸カルシウム粒子を0.015重量%含有した固有粘度0.63dl/g(オル ソクロロフェノール、25℃)のポリエチレン—2,6—ナフタレートを180℃ で5時間乾燥した後、300℃で溶融押出し、60℃に保持したキャスティングド ラム上で急冷固化せしめて、未延伸フイルムを得た。
- この未延伸フイルムを速度差をもった2つのロール間で120℃の温度で5.2倍延伸し、さらにテンターによって横方向に4.3倍延伸し、その後220℃にて15秒間熱処理をした。
 - このようにして、厚さ6μmの二軸配向フイルムを得、巻き取った。
 - 一方、下記に示す組成物をボールミルに入れ、16時間混練、分散した後、イソ

シアネート化合物 (バイエル社製のデスモジュールL) 5 重量部を加え、1 時間高速剪断分散して磁性塗料とした。

磁性塗料の組成:

	針状Fe粒子	100部
5	塩化ビニル―酢酸ビニル共重合体	15部
	(積水化学製エスレック 7 A)	
	熱可塑性ポリウレタン樹脂	5 部
	酸化クロム	5 部
	カーボンブラック	5 部
10	レシチン	2部
	脂肪酸エステル	1 部
	トルエン	50部
	メチルエチルケトン	50部
	シクロヘキサノン	50部

- 15 この磁性塗料を上述のポリエチレン-2, 6-ナフタレートフイルムの片面に塗布厚さ 2μ m となるように塗布し、次いで 2500 ガウスの直流磁場中で配向処理を行ない、100 で加熱乾燥後、スーパーカレンダー処理(線圧 200 k g / c m、温度 80 で)を行ない、巻き取った。この巻き取ったロールを 55 でのオーブン中に 3 日間放置した。
- 20 さらに下記組成のバックコート層塗料を厚さ 1μ mに塗布し、乾燥させ、さらに 8μ mmに裁断し、磁気テープを得た。

バックコート層塗料の組成:

	カーボンブラック	100部
	熱可塑性ポリウレタン樹脂	60部
25	イソシアネート化合物	18部
	(日本ポリウレタン工業社製コロネート	L)
	シリコーンオイル	0.5部
	メチルエチルケトン	250部

トルエン

50部

得られたフイルム及びテープの特性を表 2 に示す。この表から明らかなように、耐デラミ性、巻き取り性も良く、電磁変換特性、スキュー特性、走行耐久性、%も良好であった。

5 実施例 6

実施例 5 における添加不活性固体粒子の代わりに、小粒径粒子として平均粒径 0. 1 μ mの単分散シリカ粒子を 0. 0 2 重量%含有させ、他は同様にして未延伸フイルムを得た。

以下、実施例5と同様にしてテープを得た。この結果を表2に示す。実施例1と 同様に良好な結果が得られた。

15 実施例 7

添加する不活性固体粒子は実施例6と同様にして、酸成分として4,4′―ジフェニルジカルボン酸を全酸成分あたり3mol%含有するポリエチレン―2,6―ナフタレートを実施例5と同様にしてフイルムおよびテープを得た。この結果を表2に示す。実施例5と同様に良好で特に耐デラミ性が良い結果が得られた。

20

表 2

5

10

15

20

25

		 		,	
		単位	実施例 5	実施例 6	実施例7
ポリマー種類		_	PEN	PEN	PEN
					(4,4'-D 共重合)
添加粒子	種 類	_	シリカ	シリカ	シリカ
	粒 径	μm	0.1	0.1	0.1
	添加量	重量%	0.3	0.2	0.2
	種類	_	炭酸加シウム	炭酸カルシウム	炭酸カルシウム
	粒 径	μm	0.6	0.6	0.6
	添加量	重量%	0.015	0.015	0.015
フィルム厚み		μm	6	4.5	6
ヤング率	縦方向 (MD)	kg/mm²	890	860	850
	横方向 (TD)	kg/mm²	580	560	560
αt (TD)		×10 ⁻⁶ /℃	15.0	16.0	16.0
αh (TD)		×10 ⁻⁶ /%RH	13.0	14.0	14.0
縦方向に荷重をかけたと きの横方向の収縮率 P		ppm/g	6.1	6.4	6.5
$P = \frac{(\alpha t + \alpha h)}{10}$			3.3	3.4	3.5
表面粗さ(WRa)		nm	5.0	4.0	4.5
熱収縮率 TD (65℃×9日)		%	0.008	0.004	0.006
エラーレート		ケノトラック	3	3	3
電磁変換特	性	d B	+0.3	+0.7	+0.5

発明の効果

本発明によれば、フィルムが薄く、寸法安定性に優れ、特にフィルム長手方向(縦方向)に負荷が掛かったときの幅方向(横方向)の寸法変化が少なく、磁気記録・再生時のエラーレートの少ない、トラックずれによるエラーレート発生がなく、かつ出力特性に優れた磁気記録媒体、特にデジタルデータストレージテープとして有用な二軸配向ポリエステルフィルムを提供することができる。

15

20

請求の範囲

1. 厚みが 7μ m未満の二軸配向ポリエステルフィルムであって、該フィルムの横方向の熱膨張係数 α t (×10 $^{-6}$ / $^{\circ}$ C) と横方向の湿度膨張係数 α h (×10 $^{-6}$ / $^{\circ}$ NRH) 及びフィルム縦方向に荷重(g) をかけたときの該荷重に対する横方向の収縮率 P (ppm/g) が下記式

$$1 \le P - \frac{(\alpha t + \alpha h)}{10} \le 10$$

を満足する範囲にあることを特徴とする磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフ 10 ィルム。

2. フイルムの横方向の熱膨張係数 α t $(\times 10^{-6}/\mathbb{C})$ と横方向の湿度膨張係数 α h $(\times 10^{-6}/\%RH)$ 及びフィルム縦方向に荷重 (g) をかけたときの該荷重に対する横方向の収縮率 P (ppm/g) が下記式

$$1 \le P - \frac{(\alpha t + \alpha h)}{10} \le 5$$

を満足する範囲にある請求項1記載の磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルム。

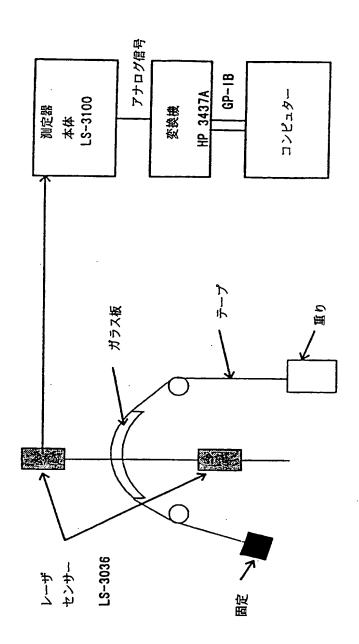
- 3. フィルムの横方向の熱膨張係数 α t $(\times 10^{-6}/\mathbb{C})$ が $-5\sim +20$ $(\times 10^{-6}/\mathbb{C})$ 以下であり、横方向の湿度膨張係数 α h $(\times 10^{-6}/\%RH)$ が 5 ~ 20 $(\times 10^{-6}/\%RH)$ である請求項 1 または 2 記載の磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルム。
- 4. フィルム横方向の収縮率P(ppm/g)が3~10(ppm/g)である 請求項1または2記載の磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルム。
- 5. フィルムの縦方向のヤング率が650kg/mm²以上、横方向のヤング率25 が400~800kg/mm²である請求項1記載の磁気記録媒体用二軸配向ポリ

エステルフィルム。

- 6. フィルム縦方向の、65℃で無加重下9日間保持したときの熱収縮率が0.
- 01%以下である請求項5記載の磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルム。
- 7. フィルム中に平均粒径0.05~0.8μmの不活性微粒子を0.05~0.
- 5 5 重量%含有する請求項1記載の磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルム。
 - 8. フィルム中に平均粒径0.05~0.3μmの不活性微粒子を小粒子として
 - 0.05~0.4重量%含有し、さらに平均粒径0.3~1.0μmの不活性微粒子を大粒子として0.005~0.4重量%含有する請求項1記載の磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルム。
- 10 9. フィルム中の大粒子と小粒子の平均粒径の差が 0.2 μ m以上である請求項 7記載の磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルム。
 - 10. ポリエステルがポリエチレン-2,6-ナフタレートである請求項1記載の 磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルム。
 - 11. 磁性層を塗布する側のフィルム表面の表面粗さWraが2.0~6.0nm である請求項1記載の磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルム。
 - 12. フィルムが塗布型磁気記録媒体のベースフィルムである請求項1記載の磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルム。
 - 13. フィルムがデジタル記録方式の磁気記録媒体のベースフィルムである請求項 1 記載の磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルム。
- 20 14. フィルムがデータストレージ用磁気記録媒体のベースフィルムである請求項 1、12 または 13 記載の磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルム。

15

図1



差替え用紙(規則26)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/05443

A CLASS Int.	A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁶ B29C55/12, C08J5/18, G11B5/704 // B29K67:00, B29L7:00				
	o International Patent Classification (IPC) or to both na	ational classification and IPC			
	S SEARCHED				
Int.	ocumentation searched (classification system followed C1 ⁶ B29C55/02-12, C08J5/18, G	1185/704			
Jitsu Koka:	tion searched other than minimum documentation to th uyo Shinan Koho 1926–1996 i Jitsuyo Shinan Koho 1971–1999	Toroku Jitsuyo Shinan Koh Jitsuyo Shinan Toroku Koh	no 1994–1999 no 1996–1999		
Electronic d	lata base consulted during the international search (nar	ne of data base and, where practicable, so	earch terms used)		
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where ap	· · ·	Relevant to claim No.		
A	JP, 5-212787, A (Teijin Ltd. 24 August, 1993 (24. 08. 93) Claims (Family: none)		1-14		
A	JP, 7-223288, A (Toray Indus 22 August, 1995 (22. 08. 95) Claims (Family: none)	1-14			
A	JP, 6-46450, B2 (Teijin Ltd. 15 June, 1994 (15. 06. 94), Claims (Family: none)	1-14			
A	JP, 3-93024, A (Hitachi Maxe 18 April, 1991 (18. 04. 91), Claims (Family: none)	1-14			
	er documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.			
"A" docume consider "E" earlier "L" docume cited to special "O" docume means "P" docume the prior	I categories of cited documents: ent defining the general state of the art which is not red to be of particular relevance document but published on or after the international filing date ent which may throw doubts on priority claim(s) or which is oestablish the publication date of another citation or other reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or other ent published prior to the international filing date but later than ority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search 4 January, 1999 (04. 01. 99) Date of mailing of the international search report 16 February, 1999 (16. 02. 99)					
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer			
Facsimile No.		Telcphone No.			

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

東京都千代田区霞が関三丁日4番3号